

# FUNDAMENTOS EM ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE POLÍMEROS

## O ESTADO ELASTOMÉRICO

PMT5862

Prof. Dr. Wang Shu Hui

## O ESTADO ELASTOMÉRICO

A maior parte dos materiais quando tensionada exibe uma região de elasticidade limitada, onde é possível retornar às dimensões originais quando a tensão é retirada.

Como a deformação resultante está relacionada com a extensão do movimento dos átomos do sua posição de equilíbrio, substâncias como metais e vidro tem o limite de elasticidade que raramente excede de 1%, porque os átomos ocupam posições bastante localizadas.

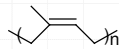
Para cadeias poliméricas de grandes dimensões, sob determinadas condições, as ligações covalentes que formam a cadeia permitem uma deformação considerável, o que é acompanhado por rearranjos cooperativos de longo e curto alcances, decorrentes da rotação das ligações.

PMT5862

Prof. Dr. Wang Shu Hui

## ELASTÔMEROS

♦ A borracha natural originária da *Hevea brasiliensis*, cuja estrutura química corresponde ao cis-poliisopreno é o primeiro exemplo.



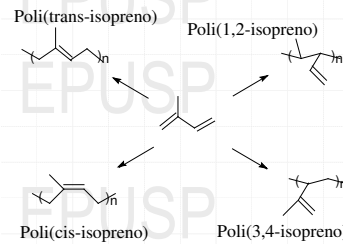
♦ Atualmente existe um grande número de polímeros sintéticos que exibem características de elastômero a temperatura ambiente. Os elastômeros possuem diversas características significativas:

- (1) Os materiais estão acima da sua temperatura de transição vítrea,
- (2) Possuem a habilidade para se estirar e retrair rapidamente,
- (3) Possuem alto módulo e alta resistência quando estirados
- (4) Os polímeros possuem baixo conteúdo ou nenhum conteúdo cristalino
- (5) A massa molar é grande o suficiente para ocorrer a formação de cruzamento (físico) ou então precisam ser reticulados.

PMT5862

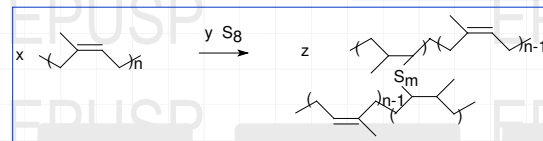
Prof. Dr. Wang Shu Hui

## POLIISOPRENO



POLIISOPRENO APRESENTA ISOMETRIA GEOMÉTRICA. A BORRACHA NATURAL POSSUI A ESTRUTURA DO POLI(CIS-ISOPRENO)

A REAÇÃO DE RETICULAÇÃO (VULCANIZAÇÃO) MAIS COMUM OCORRE COM ENXOFRE, FORMANDO-SE PONTES DE ENXOFRE DE TAMANHOS VARIADOS

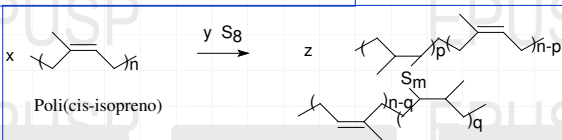
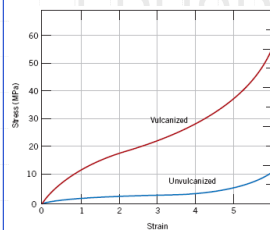


PMT5862

Prof. Dr. Wang Shu Hui

## VULCANIZAÇÃO DO POLIISOPRENO

A VULCANIZAÇÃO COM ENXOFRE PRODUZ PONTES DE ENXOFRE CONTENDO 2 A 4 ÁTOMOS DE ENXOFRE. SABE-SE QUE A VULCANIZAÇÃO DA BORRACHA NATURAL COM 3 PARTES DE ENXOFRE LEVA À FORMAÇÃO DE ELASTÔMEROS COM CAPACIDADE DE DEFORMAÇÃO DE ATÉ 700%. AUMENTANDO A CONCENTRAÇÃO DE ENXOFRE ATÉ 30% ALTERA-SE DRASTICAMENTE AS PROPRIEDADES DO MATERIAL QUE TORNA-SE UM PRODUTO RÍGIDO ALTAMENTE RETICULADO CONHECIDO COMO EBONITE.



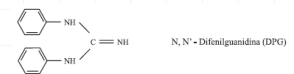
PMT5862

Prof. Dr. Wang Shu Hui

## Vulcanização da borracha natural

- ♦ A redução de quantidade de enxofre e de tempo de vulcanização foi necessária para tornar o processo viável tecnologicamente.
- ♦ Agentes aceleradores foram então introduzidos: óxidos inorgânicos (mais antigos), ativadores e aceleradores orgânicos

♦ Aceleradores:

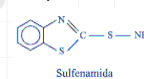


(a) Derivados de guanidina

(b) Ditiocarbamatos, p. ex. de zinco e amônio

(c) Derivados de mercaptobenzotiazol

(d) Sulfenamida



♦ Ativadores:

(a) Óxido de zinco + ácido esteárico

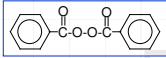
PMT5862

Costa et al., Polímeros 13,125, 2003

Prof. Dr. Wang Shu Hui

## RETICULAÇÃO DOS POLÍMEROS

◆ Métodos alternativos de vulcanização de polímeros com concentração controlada de ligações cruzadas são largamente empregados para obtenção de elastômeros reticulados, plásticos com maior resistência ao calor, e podem ser aplicados a polímeros contendo ligações duplas ou polímeros completamente saturados. Nestes métodos usualmente são empregados **peróxidos orgânicos**, tais como, peróxido de dicumila e di-t-butil-peróxido, que são capazes de abstrair um hidrogênio da cadeia e criar um radical. A reação de dois sítios radicais fornece uma ligação cruzada. Estas vulcanizações são realizadas com ativação térmica.



◆ As borrachas de **silicone curáveis a temperatura ambiente** (selantes) são compostos de borrachas de silicone com hidroxilas terminais e que contem um agente reticulante sensível a **umidade**. A água presente na atmosfera inicia a reação.



PMT 5862

Profº Drº Wang Shu Hui

## PRINCIPAIS ELASTÔMEROS

◆ Consumo mundial total em 1995: 15 milhões de toneladas (6 milhões natural - Brasil 2%; e 9 milhões sintética - Brasil 3%)

### SIGLA DESCRIÇÃO

SIGLA	DESCRIÇÃO
OU	NOME
CR	Policloloropreno (Neoprene da DuPont)
EPR	Borrachas de Etileno-Propileno
IIR	Borracha Butílica - Poliisobutileno
IR	Poliisopreno
NBR	Borracha Nitrílica (Acrilonitrila - Butadieno)
NR	Borracha Natural
SBR	Borracha de Estireno-Butadieno
BR	Polibutadieno
EPDM	Borracha de Etileno-Propileno Dieno
ACM	Borrachas Acrílicas (Outra Sigla - AEM)
ECO	Borracha de Epícloridrina (Outra Sigla - CO)
CSM	Polietilenos Cloro Sulfonados (Hypalon da DuPont)
CFM	Borrachas Fluoradas (Viton da DuPont) - ou FPM, FKM
T	Polissulfetos (Thiokol)
PUR	Borrachas de Poliuretano (Outras Siglas - AU, EU, PU)
MVQ	Borrachas de Silicone (Outra Sigla - Si)
FMVQ	Borrachas de Silicone Fluoradas
HNBR	Borracha Nitrílica Hidrogenada
TPE	Borrachas Termoplásticas (Outras Siglas - TPR ou TR)
GPO	Elastômeros de Óxido de Propeno

PMT 5862

Profº Drº Wang Shu Hui

## PRINCIPAIS ELASTÔMEROS

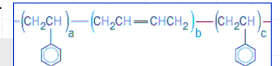
- ◆ **NR (Borracha natural)** — pode ser extraída de um grande número de plantas. O tipo derivado da seringueira, *hevea brasiliensis*, constitui praticamente a única fonte comercial deste material.
- ◆ **SBR** — é a borracha de preço mais reduzido entre as borrachas e apresenta uma resistência à abrasão que permite substituir a NR com vantagens na banda de rodagem de pneus.
- ◆ **BR (polibutadieno)** — possui características que complementam as da SBR e da NR na produção de pneus, conferindo maior resistência à abrasão e à degradação, mas aumentando, também, a tendência ao deslizamento em superfície molhada. Normalmente empregado em mistura SBR e NR. O BR apresenta as seguintes variedades: alto cis (92% a 96%); baixo cis (36% a 43%); e com teores de vinil de 8% e 70% (através de adição 1,2).
- ◆ **NBR (borracha nitrílica)** — possui excelente resistência aos hidrocarbonetos como gasolina, graxas e solventes minerais. Os tipos de NBR são determinados pelo teor de acrilonitrila na sua composição, que pode variar de 15% a 45%. Quanto maior o teor de acrilonitrila, maior a resistência mecânica e a resistência a óleos e solventes, porém menor a elasticidade e a flexibilidade.

PMT 5862

Profº Drº Wang Shu Hui

## PRINCIPAIS ELASTÔMEROS

- ◆ **EPDM** — subgrupo de borrachas de etileno-propileno (EPR) que incorpora um dieno, possibilitando a vulcanização. Possui excepcional resistência às intempéries e capacidade de absorção de cargas como negro de fumo e óleos de extensão em níveis muito superiores aos da maioria das outras borrachas, sem deterioração de propriedades, resultando em formulações de custo bem mais reduzido.
- ◆ **IIR (borracha butílica)** - possui uma impermeabilidade excepcionalmente elevada a gases, sendo a borracha preferida na fabricação de câmaras pneumáticas.
- ◆ **IR (poliisopreno)** — é o equivalente sintético da NR (cis 1,4 poliisopreno) e apresenta propriedades muito semelhantes.
- ◆ **TPE (elastômeros termoplásticos)** — é constituído por: Poliuretanos (Thermoplastic Polyurethane - TPU); Copoliésteres (poliéster - sigla TEEs ou Cope); Poliolefinicos - são misturas de polipropileno com EPDM vulcanizado ou não (TPO - elastômeros termoplásticos poliolefinicos). ; Copolímeros em bloco de estireno (Styrenic Block Copolymers - SBC).

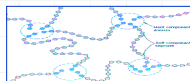


PMT 5862

Profº Drº Wang Shu Hui

## PROCESSOS DE TRANSFORMAÇÃO

- ◆ **Convencional** - abrangem mais de 90% do total de borrachas consumidas. O processo de transformação faz uso de equipamentos de custo elevado, alto consumo de energia e ciclos longos. A borracha natural como grande número de borrachas sintéticas são processados desta forma.
  - etapa de mistura com aditivos e cargas
  - etapa de vulcanização
- ◆ **Termoplástico** - não requer a mistura com cargas e a vulcanização. São processadas nos mesmos equipamentos utilizados para os polímeros termoplásticos através de processos contínuos, que permitem elevada produtividade e custos operacionais baixos. São também recicláveis, permitindo o aproveitamento de aparas e redução de custos de materiais. As limitações das borrachas termoplásticas residem na resistência mecânica e térmica inferiores, o que impede o seu emprego, a curto prazo, na substituição das borrachas utilizadas na fabricação de pneumáticos.



PMT 5862

Profº Drº Wang Shu Hui

## APLICAÇÕES E FUNÇÕES DOS ELASTÔMEROS

- ◆ **PNEUMÁTICOS OU APLICAÇÕES COMUNS** - NR, SBR, BR e IR
- ◆ **ALTO DESEMPENHO** - CR, NBR, EPDM e IIR
- ◆ **ESPECIALIDADES** - condições extremas de temperatura, resistência química, resistência mecânica, isolamento elétrico, entre outros: silicone, epícloridrina, fluoradas, acrílicas, polietilenos clorossulfonados e polissulfetos.

### FUNÇÕES DOS ELASTÔMEROS

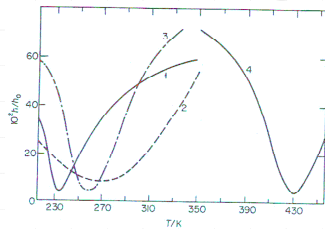
- ◆ **Amortecimento mecânico (damping)**
  - pneus, solados de calçados, pés de aparelho, buchas antivibratórias, entre outros
- ◆ **Vedação (seal)**
  - molduras (ou guarnições) de portas e janelas de veículos, geladeiras e peças técnicas de vedação, como anéis, gaxetas, juntas, retentores e diafragmas.

PMT 5862

Profº Drº Wang Shu Hui

## RESILIÊNCIA DE ELASTÔMEROS

- ◆ A resiliência refere-se à capacidade do material de armazenar energia elástica.
- ◆ Bola de borracha – capacidade de quicar.
  - $h_0$  – altura inicial
  - $h$  – altura de retorno
  - Resiliência de retorno =  $h/h_0$
  - Perda de energia por ciclo =  $1 - h/h_0$

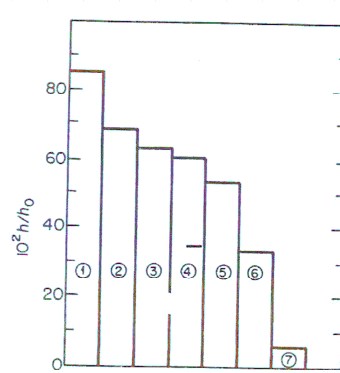


- 1- borracha natural
- 2- borracha butílica
- 3- neopreno
- 4- poli(metacrilato de metila)

PMT 5862

Profª Drª Wang Shu Hui

## RESILIÊNCIA DE ELASTÔMEROS A TEMPERATURA AMBIENTE



- 1- poli(cis-butadieno)
- 2- poli(cis-isopreno) sintético
- 3- poli(cis-isopreno) natural
- 4- copolímero etileno-propileno
- 5- SBR
- 6- poli(trans-isopreno)
- 7- borracha butílica

PMT 5862

Profª Drª Wang Shu Hui

## DEFORMAÇÃO DE ELASTÔMEROS

- ◆ Os elastômeros ideais apresentam extensão reversível e adiabático
- ◆ A energia de deformação é descrita por:
 
$$dE = -f dl$$
 onde  $f$  = força de restauração e  $dl$  = deformação.
- ◆ A deformação gera uma redução da entropia conformacional
  - Na extensão – ocorre emissão de calor
  - Na relaxação – ocorre resfriamento
- ◆ Efeito recíproco relacionado:
  - O aquecimento provoca retração/contração
  - O aumento da temperatura aumenta a resistência à tração

PMT 5862

Profª Drª Wang Shu Hui

## INCHAMENTO DE ELASTÔMEROS

- ◆ Elastômeros reticulado não dissolvem em solventes
- ◆ O inchamento é função da densidade de ligações cruzadas e da interação com o solvente
- ◆ É possível determinar a massa molar média entre ligações cruzadas ( $M_c$ ), densidade de ligações cruzadas, através da determinação de inchamento do polímero num solvente específico.

Equação de Flory-Rehner

$$v = \frac{-[\ln(1 - v_r) + v_r + \chi v_r^2]}{\rho_p v_1 (v_r^{1/3} - \frac{v_r}{2})}$$

Onde  $v = 1/M_c$  é a densidade de ligações cruzadas  
 $v_r$  e  $\rho_p$  são a fração volumétrica e a densidade do polímero,  
 $v_1$  é o volume molar do solvente e  $\chi$  é o parâmetro de interação Flory-Huggins do par polímero-solvente

PMT 5862

Profª Drª Wang Shu Hui

## ASPECTOS TERMODINÂMICOS DA ELASTICIDADE DE ELASTÔMEROS

- ◆ São considerados elastômeros os materiais que apresentam deformação de 200 a 300% e após a cessação da tensão retornam à sua dimensão original. Os elastômeros exibem propriedades não usuais que são atribuídas às suas estruturas de cadeias.
  - o aumento da temperatura causa o aumento do seu módulo de elasticidade
  - ocorre aumento da sua temperatura com a deformação
  - sob tensão constante, o seu comprimento altera com a temperatura

PMT 5862

Profª Drª Wang Shu Hui

## ASPECTOS TERMODINÂMICOS DA ELASTICIDADE DE ELASTÔMEROS

- ◆ Guth e James, Treloar, Wall, e Flory foram os primeiros a tentar estabelecer uma relação quantitativa entre a redução da entropia e a deformação, através de cálculos estatísticos de número de conformações que um polímero assume em um determinado espaço, de acordo com a segunda lei da termodinâmica em que a força retrativa surge em decorrência da redução da entropia. Na entropia mínima (zero) o polímero assume a conformação de um bastão.
- ◆ A relação entre a tensão retrativa  $\sigma$  e a deformação  $\alpha$  não é linear (Hookiana) e é dada por:

$$\sigma = nRT \left( \alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right) \quad \text{onde } n = \rho/M_c, \rho = \text{densidade} \\ \text{e } M_c = \text{MM entre ligações cruzadas}$$

PMT 5862

Profª Drª Wang Shu Hui

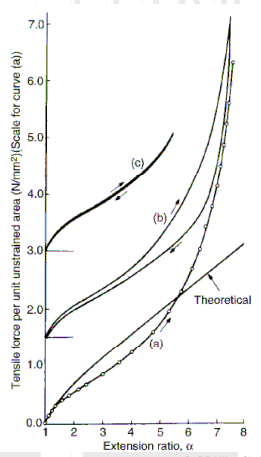
## ASPECTOS TERMODINÂMICOS DA ELASTICIDADE DE ELASTÔMEROS

Teórica  $\sigma = nRT \left( \alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right)$

- (a) Experimental
- (b) Efeito de histerese em deformações > 5,5
- (c) Reversibilidade de comportamento até deformação = 5,5

Curvas teórica e experimental apresentam boa aderência em baixa deformação,

$nRT = 0,39 \text{ MPa}$



PMT 5862

Prof. Dr. Wang Shu Hai

## Equação termodinâmica de estado

◆ Equação de energia livre de Helmholtz:

$$F = U - TS$$

Para uma força aplicada  $f$  e uma variação de dimensão de  $l_0$  para  $l$ , a diferenciação da equação a temperatura constante, fornece:

$$\left( \frac{\partial F}{\partial l} \right)_T = \left( \frac{\partial U}{\partial l} \right)_T - T \left( \frac{\partial S}{\partial l} \right)_T$$

O trabalho feito pelo sistema numa deformação reversível pela força  $f$ , é dado por:

$$dF = -f dl$$

Portanto,

$$f = \left( \frac{\partial U}{\partial l} \right)_T - T \left( \frac{\partial S}{\partial l} \right)_T = f_U + f_S$$

PMT 5862

Prof. Dr. Wang Shu Hai

## Equação termodinâmica de estado

$$f = \left( \frac{\partial U}{\partial l} \right)_T - T \left( \frac{\partial S}{\partial l} \right)_T = f_U + f_S$$

◆ A força  $f$  apresenta um componente energético e um componente entrópico.

◆ Equação de Wall para força de retração e entropia:

$$- \left( \frac{\partial S}{\partial l} \right)_T = \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_l$$

A força de retração  $f$  é então:

$$f = \left( \frac{\partial U}{\partial l} \right)_T + T \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_l$$

**Equação termodinâmica de estado para a elasticidade da borracha**

PMT 5862

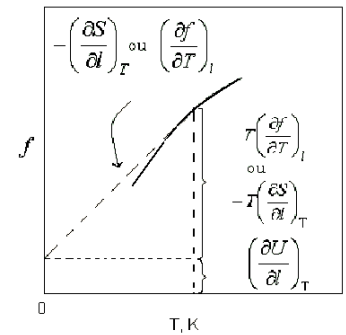
Prof. Dr. Wang Shu Hai

## Equação termodinâmica de estado para a elasticidade da borracha

$$f = \left( \frac{\partial U}{\partial l} \right)_T + T \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_l$$

◆ Para um elastômero ideal a deformação ocorre sem variação de energia interna, porque as interações entre os meros não se alteram com a deformação. Ou seja, para o elastômero ideal temos:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial l} \right)_T = 0 \quad f = T \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_l$$



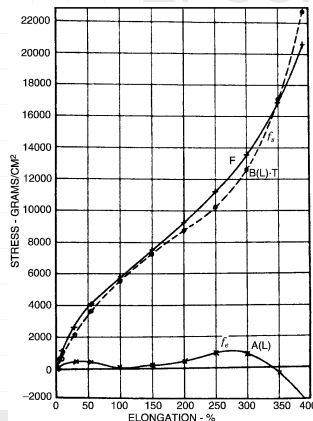
PMT 5862

Prof. Dr. Wang Shu Hai

## Equação termodinâmica da força retrativa

$$f = f_e + f_s$$

Força retrativa total e seus componentes energético  $f_e$  e entrópico  $f_s$  de um composto de borracha natural vulcanizada com 8 % de enxofre.  $f_s$  representa mais de 90 % da força retrativa, enquanto  $f_e$  aproxima-se de zero. A redução de  $f_e$  para valores negativos é devida a uma pequena cristalização.



PMT 5862

Prof. Dr. Wang Shu Hai